

低抵抗 a-ZnS 膜の作成とその電気的光学的特性*

鈴木 聰**, 小黒 洋一***, 飯田 誠之**

Optical and Electrical Properties of Low-resistivity a-ZnS Films Prepared by rf Sputtering

Satoru SUZUKI, Yoichi OGURO, Seishi IIDA

ZnS films having room temperature resistivities as low as 5–10 Ωcm have been prepared by a new process of sputtering at room temperature. The films were made by rf sputtering in an atmosphere of Ar from the source target of Al added ZnS powders. The room temperature resistivity decreased with increasing Al content in the source. The films were found to be amorphous, but stable at least up to 130 °C. The temperature dependence of the resistivity seems to imply variable range hopping conduction in the tail states below the mobility edge at and below room temperatures. Values around 3.0 eV were obtained for optical gap energies of these films. Brief description is also given on the photoluminescence and photoconductivity observed in these films.

1. はじめに

II–VI 族化合物半導体の一つである ZnS は、直接遷移形で大きな禁制帯幅(室温で 3.7 eV)をもつため、青色発光ダイオード材料として注目されている。発光ダイオードを低電圧で動作させるためには、低抵抗の ZnS が要求される。しかし ZnS はイオン性が強く禁制帯幅が広いので、電気的に活性な不純物を添加しても、その効果を打ち消すように働く空格子が発生する自己補償効果¹⁾により P 形伝導はもちろんのこと、低抵抗な n 形を作ることも難しい。現在まで ZnS 結晶において、低抵抗の n 形が得られたという報告は以下のようないくつかの例しかない。900 °C–1050 °C の Zn–Al 融液中で熱処理したバルク結晶を、室温まで急冷することにより 10–100 Ωcm まで低抵抗化し、これを用いて MIS 構造の青色発光ダイオードを試作した報告がある^{2)–4)}。薄膜の場合では、このような過酷な熱処理を施すことは困難であり、Al あるいは In と一緒に蒸着する方法⁵⁾、rf スパッタ膜に Al イオンを注入する方法⁶⁾が報告されている。これらの膜では抵抗を下げるため更にアニールを施している。

ところが、アモルファス状態でも以上のような結晶と事情が同じであるかどうかということは、基礎物性的に興味がある大きな問題である。II–VI 族化合物半導体のアモルファスに関する報告は、CdS⁷⁾、ZnTe⁸⁾、ZnSe⁹⁾¹⁰⁾に

ついてはほんのわずかな行なわれているだけであって、ZnS についての報告はない。またアモルファス状態での導電率の制御も試みられていない。そこで我々はアモルファス ZnS を取り上げ、低抵抗膜の作成およびその特性評価を試みた。

ZnS をアモルファス状態で作成するには、基板を低温にする必要がある。そこで我々は低温で膜が作成可能な rf スパッタ法を試みた。ZnS 原料に Al を混ぜ合わせたものをターゲットとし、スパッタすることにより膜中に Al をドーピングしたところ、as-deposit な状態で室温の抵抗率 5–10 Ωcm をもつ膜が得られたので、第一報として報告したい。

以下、rf スパッタ法による低抵抗アモルファス ZnS 膜の作成法と、この膜の電気伝導機構に対する検討、および光学的評価について述べる。

2. 試料の作成

図 1 は試料の作成に用いた rf スパッタ装置 (UPR, SFL-200) のチェンバーとガス導入系の概略を示したものである。ターゲットは青色用 ZnS 蛍光体粉末 (Ag 含有) と Al 粉末 (純正化学, 化学用) を一様に混ぜ合わせ石英皿に入れたものを用いた。石英皿の寸法は、直径 20 mm である。スパッタリングを始める前にチェンバー内を 10⁻⁵ Torr 以下に引き、その後 Ar ガス (99.99%, O₂:10 ppm 以下, N₂:50 ppm 以下, H₂O:10 ppm 以下) を 7–20 mTorr 導入する。次いで、50–80 W の高周波 (13.56

* 原稿受付 昭和 57 年 4 月 12 日

** 長岡技術科学大学 (長岡市上富岡町字長峰 1603-1)

*** 同, 現在東京芝浦電気光半導体技術部 (川崎市堀川町 72 番地)

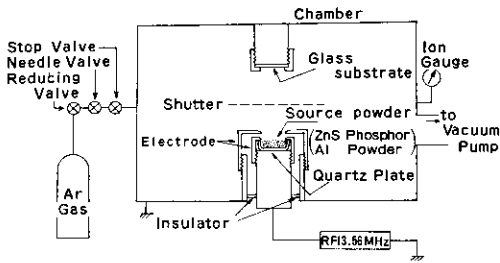


図1 スパッタ装置の概略

MHz) 電力を投入し予備スパッタを行なう。数分後、シャッターを開け、本スパッタにはいる。基板はスライドガラスを用い、特に加熱、冷却は行なっていない。基板とターゲットの間隔は約15 mmで、スパッタ中の基板温度は30℃前後である。得られた試料の膜厚を多重干渉法により計測したところ、10時間スパッタした膜で1700-4400 Åの膜厚であった。この膜厚から見積もとると、以上のスパッタ条件下での膜の堆積速度は、3-7 Å/minと非常に遅い。

作成した膜の表面は滑らかで透明である。また、スライドガラスとの密着性は非常に良い。XMAによる分析の結果、構成元素のZn, Sが膜中に存在すること、ドーパントAlの膜中の存在が、その仕込み量に応じて増加していることを確認した。しかし膜中のAlの含有量を定量的には把握していない。膜のX線回折を行なった結果、結晶特有のラインは検出されなかった。我々の膜より薄い多結晶膜でも、X線回折を行なうと結晶構造に対応するラインが検出される¹¹⁾。これより、我々の膜はアモルファスであると考えられる。更に電子線回折により膜の構造を明確にする事を考えている。

3. 直流抵抗率の測定

試料の電極は、Alを真空蒸着することによりオーミックをとった²⁾。電極構造は膜の同一面上に形成した対向電極型にした。形状寸法は電極間隔0.5 mm、電極長10 mmとした。電極と導線は、銀ペーストにより接続した。

試料の直流抵抗は、直流電源(Metronix, Model 5224A)および微小電流計(タケダ理研, TR 8641)を用い測定した。電源電圧±30 Vの範囲で、電極はオーミック性を示すことを確認している。室温での抵抗率は、Alを仕込まない膜で $\sim 5 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 、Alの仕込み量Al/Zn(元素比)=0.02の膜で $\sim 100 \Omega\text{cm}$ 、同Al/Zn=0.2の膜で $\sim 10 \Omega\text{cm}$ である。これを図2の挿入図に示す。Alの仕込み

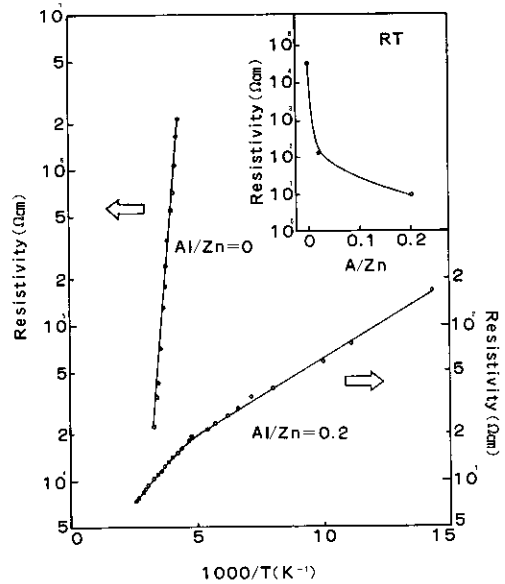
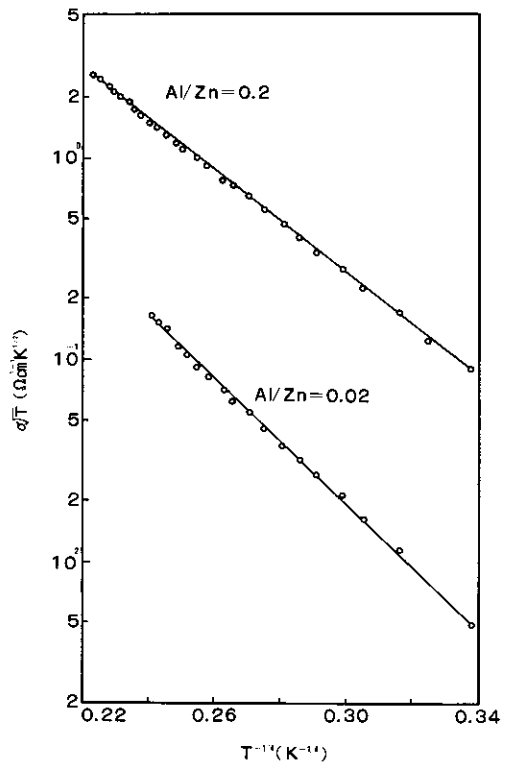


図2 抵抗率の温度依存性

図3 Alのはいた膜の $\log \sigma \sqrt{T}$ 対 $T^{-1/4}$ プロット

量の増加にともない、抵抗率の顕著な減少がみられる。

また、抵抗率の温度依存性も測定した。温度はクライオミニ冷凍機（大阪酸素工業、D-1型）を用い変化させた。Al のはいっていない膜と、Al の仕込み量 Al/Zn = 0.2 の膜の抵抗率の温度依存性を図2に示す。Al のはいっていない膜では 0.4 eV の活性化エネルギーを示すが Al がはいると特性の顕著な変化がみられる。Al のはいった膜のデータを横軸 $T^{-1/4}$ のグラフにプロットし直すと、図3に示すように、室温から液体窒素温度まで直線に乗ることがわかる。この特性については、検討のところで詳しく議論する。

4. 光学的評価

4.1 吸収スペクトル

Davis と Mott らの解析¹²⁾ によれば、運動量行列要素を一定とし、伝導帯および価電子帯の状態密度関数をそれぞれ $g_c(E) = \text{const.} \times (E - E_{opt})^{1/2}$ および $g_v(E) = \text{const.} \times E^{1/2}$ と仮定すると、アモルファス半導体の光吸収係数 α は、フォトンエネルギー $h\nu$ と次のような関係で結ばれる。

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt.}) \quad (1)$$

ここで B は $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ プロットの傾きであり、吸収の鋭さを表わす。 $E_{opt.}$ は光学ギャップとして上式より定義される量である。したがって、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ プロットの直線部分の外挿値として光学ギャップを求めることができる。また B 値は次式で表わされる¹³⁾。

$$B = (4\pi\sigma_0/n_1 c \Delta E)^{1/2} \quad (2)$$

ただし n_1 は屈折率、 c は光速、 σ_0 は最小金属的伝導度、 ΔE は $(E_g - E_{opt.})/2$ で与えられる量であり、バンドテイルの広がりを表わす。ここでは E_g は移動度ギャップである。

図4は、Al のはいっていない膜と Al をドーブした膜の吸収スペクトルを $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ でプロットしたものである。グラフが直線になることから、これらの膜の吸収スペクトルは(1)式に従うと考えられる。このことは膜はアモルファスであるというX線回折からの推察と矛盾しない。図4から求めた $E_{opt.}$ の値は 2.9-3.2 eV、 B 値は $500-800 \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$ 程度である。

また、更に長波長側の透過率の測定を行なった結果を図5に示した。透過率の変化は干渉の効果である。この透過率の2つのピークでの波長を λ_1 , λ_2 とすると、屈折率 n は次式で与えられる¹⁴⁾。

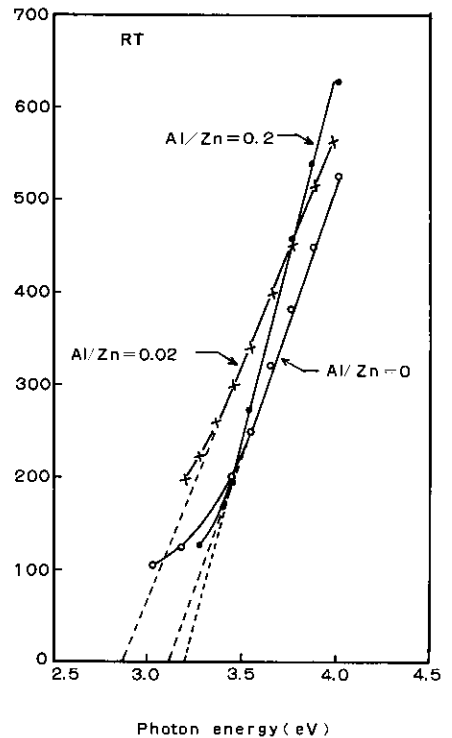


図4 吸収スペクトル

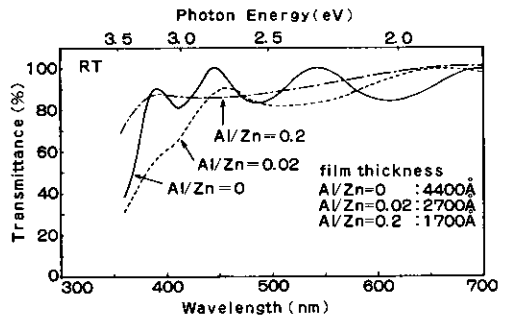


図5 可視領域の透過スペクトル

$$n = \frac{1}{2d \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)} \quad (3)$$

ただし d は試料の膜厚である。

(3)式を用いて、干渉の効果が顕著な Al のはいっていない膜を例にとり屈折率を求めると、波長 500 nm 付近で、 ~ 2.8 という値が得られる。

4.2 フォトルミネッセンス

Al を入れた膜でも入れない膜でも、液体窒素温度でオレンジ色のフォトルミネッセンスを示す。ただし、

Al の仕込み量が多い膜ほどフォトルミネッセンス強度が小さくなることを見い出された。励起光源としては、超高圧水銀ランプ (ウシオ USH-102D 100 W) の 365 nm の輝線を用い、出力光を石英レンズにより試料面に収束させた。試料は、液体窒素に直接浸して冷やした。試料からの発光は、励起紫外光除去用のフィルタ (東芝 L-39) を通して分光器 (ナルミ RM-23 型) に導入し、光電子倍增管 (東芝 PM-55 型) で検出した。光電子倍增管の出力電流を発光強度として、そのスペクトルを記録した。なお、測定した発光スペクトルは測定系の分光感度補正を施してある。

図 6 に、Al を入れた膜と入れない膜の発光スペクトルを示した。原料である ZnS 蛍光体粉末 (青色発光用 Ag を含む) の液体窒素温度での発光スペクトルも一緒に示してある。膜と原料粉末のスペクトルを比べると、ピーク値、半値幅ともに全く異なっている。また膜どうしを比べると、Al の仕込み量 $Al/Zn=0.2$ の膜は Al を入れない膜より 20 meV 程度長波長側にピークをもち、半値幅が広い。

4.3 光伝導度スペクトル

光伝導度スペクトルは、キセノンランプ (ウシオ UXL-75X-0) 光をプリズム分光器 (薄尻光学工業所) に通し、更に石英レンズで集光した光を試料に当て、その時試料に流れる電流の変化分を測定することにより求めた。なお、測定した光電流は、実測した光源の分光分布特性で補正してある。

図 7 に光伝導度スペクトルを示した。縦軸は、正規化した光電流を示す。このスペクトルからは特別な構造は見い出せないが、ほぼ先に求めた光学ギャップあたりからスペクトルが立ち上がっているのがわかる。

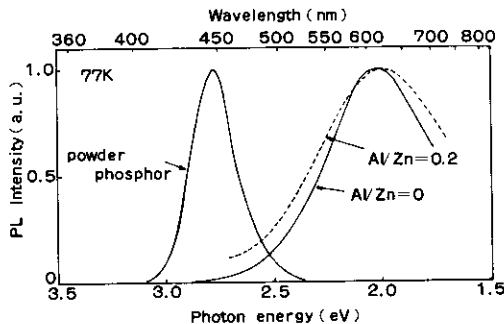


図8 ZnS 蛍光粉末と作成した膜のフォトルミネッセンススペクトル

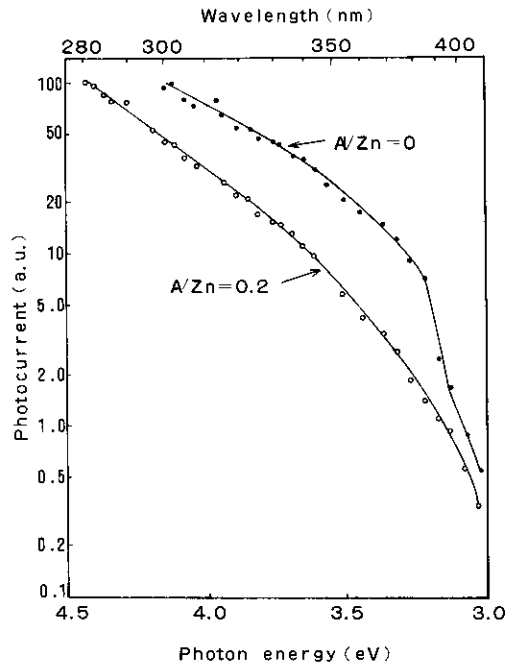


図7 光伝導度スペクトル

5. 検 討

5.1 直流抵抗率

Al を原料に仕込むことにより、抵抗率の顕著な減少が見られ、かつ XMA により膜中の Al の存在が確認されていることから、膜中に添加された Al が電気伝導に寄与していると考えられる。そこで、膜中の Al がどのような機構で抵抗率を下げているのかということを、抵抗率の温度依存性から考察する。

図 3 に示したように、Al の入った膜では、室温から液体窒素温度まで抵抗率 (導電率) は $\log \sigma T^{1/2}$ 対 $T^{-1/4}$ のグラフで直線に乗るという事実から、バリアブルレンジホッピング伝導と考えて Mott のパラメータをデータから見積りしてみる。

バリアブルレンジホッピング伝導に対する導電率の温度依存性は、Mott の解析¹⁵⁾ によれば次のようになる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- (T_0/T)^{1/4} \right] \quad (4)$$

(4) 式中の σ_0 と T_0 は、次式で表わされる。

$$\sigma_0 = e^2 R^2 \nu_{ph} N(E_F) \quad (5)$$

$$T_0 = 18.1 \gamma^3 / kN(E_F) \quad (6)$$

ここで e は電気素量、 R は平均ホッピング長、 ν_{ph} はフ

表1 Al のはいった膜のモットーパラメータ

| Al/Zn | T_0 (K) | $\sigma_0\sqrt{T}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{1/2}$) | $N(E_F)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$) | τ (cm^{-1}) | R (\AA) |
|-------|--------------------|---|--|--------------------------------|-------------------------|
| 0.02 | 1.84×10^6 | 10^3 | 2.6×10^{21} | 2.7×10^7 | 12 |
| 0.2 | 7.61×10^5 | 1.7×10^3 | 8.8×10^{21} | 3.2×10^7 | 8 |

ノン振動数, k はボルツマン定数, $N(E_F)$ はフェルミレベルでの状態密度である. また τ は波動関数の空間的な減衰定数である.

また R は次のように与えられる.

$$R = [9/8\pi \gamma k T N(E_F)]^{1/4} \quad (7)$$

(5)式に(7)式を代入して, 次式を得る.

$$\sigma_0\sqrt{T} = 3e^2 \nu_{ph} [N(E_F)/8\pi \gamma k]^{1/2} \quad (8)$$

(6)式と(8)式を連立させて解くと, $N(E_F)$ と γ は次のように求まる¹⁹⁾.

$$N(E_F) = (1.996 \times 10^{18} / \nu_{ph}^3) \times [(\sigma_0\sqrt{T})^3 \sqrt{T_0}] \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1} \quad (9)$$

$$\gamma = (21.22 \times 10^{13} / \nu_{ph}) [(\sigma_0\sqrt{T}) \sqrt{T_0}] \text{cm}^{-1} \quad (10)$$

図3の直線の傾きと切片から T_0 , $\sigma_0\sqrt{T}$ を求めると, Al 仕込み量 Al/Zn=0.02 の膜では, $T_0=1.6 \times 10^6 \text{K}$, $\sigma_0\sqrt{T}=10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{1/2}$ となり, Al/Zn=0.2 の膜では, $T_0=7.6 \times 10^5 \text{K}$, $\sigma_0\sqrt{T}=1.7 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{1/2}$ となる. これらの値を(7), (9), (10)式に代入して計算した Mott パラメータ $N(E_F)$, γ および R の値を表1に示す. ただし, ν_{ph} の値は ZnS のデバイ温度から求めた値¹⁷⁾, 10^{13}s^{-1} を用いた.

バリアブルレンジホッピングが実際に意味を持つためには次式

$$W = [3/4\pi R^3 N(E_F)] \quad (11)$$

で定義される平均ホッピングエネルギー W が熱エネルギー kT に比べて十分大きく

$$W \gg kT, \quad (12)$$

かつ

$$\gamma R \gg 1 \quad (13)$$

でなければならない¹⁹⁾.

表1の値から一応これら(12), (13)式の条件は満たしていると考えて良いようであるが, $N(E_F)$ の値は $10^{21}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 以上でかなり大きい. 他の II-VI 族の例として, a-

ZnSe でフェルミレベルがバンドギャップの中央付近に位置し¹⁰⁾, $N(E_F)$ が $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 程度の報告がある⁹⁾. いま ZnS 結晶の電子の有効質量として $0.3 m_0$ (m_0 は電子の静止質量)¹⁸⁾ を用いて, 伝導帯中の状態密度を計算すると, たとえば伝導帯の底から 0.1eV のエネルギーでは $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 程度となり, 表1の $N(E_F)$ の値よりも小さくなる. しかし, a-Si, a-Ge についても抵抗率の温度変化が $T^{-1/4}$ 則で記述できるが, 実験結果から求めた $N(E_F)$ の値は $10^{25}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 以上という大きな値となる例が報告されている¹⁶⁾. このような値が得られるのは, Mott の解析の単純化のためと考えられる¹⁹⁾. $\ln \sigma$ の $T^{-1/4}$ 依存性は他の多くの例でも報告されており²⁰⁾, また理論的には Percolation 理論を用いても, $T^{-1/4}$ 則を導き出せることから²¹⁾, 多くの場合バリアブルレンジホッピング伝導機構そのものは正しいと考えられているようである¹⁹⁾²⁰⁾.

したがって我々の場合も, $N(E_F)$ の値そのものは棚上げにして一応状態密度の大きいエネルギー状態でのバリアブルレンジホッピング伝導と考えておきたい. 状態密度の高いエネルギー状態としては, 結晶中で Al が浅いドナーを形成する事実¹⁸⁾を考慮すれば, 伝導帯のテイル状態ということになる. Al の仕込み量により $N(E_F)$ が変化するという事実は, フェルミレベルが Al の量の増加にともない Extended State の方へ移動している可能性を示唆するものと考えられる. しかし現段階では, Al のはいった膜でもはいっていない膜でも, バンドギャップ中の状態密度については何の情報も持っていないので, このような推測が正しいかどうかの裏付けはない. 抵抗率の温度依存性以外の方法 (たとえば, Field effect 測定²²⁾) などから, バンドギャップ中の状態密度分布を求めて比較検討してみる必要がある. また更に, 今後膜の thermopower あるいは drift 移動度の温度依存性などのデータを得て, 上述の推測が正しいものかどうかの検討を加えていきたいと考えている.

また, 図2に示した測定温度領域より更に高い温度まで抵抗率を測定すると, 抵抗率が急激に増加することが見出された. そこで, この急激に抵抗率が増加する温度より少し高い温度 150°C で3時間熱処理した膜の吸収

スペクトルを測定した。Al/Zn=0.2 の膜を例にとり、熱処理後の吸収スペクトルを図8に示す。熱処理した膜は直線の傾きと光学ギャップが少し変化するだけで、大きな膜の構造変化はないと考えられる。また、この熱処理した膜のX線回折をとっても、結晶性は認められなかった。この吸収スペクトルの変化から、熱処理によりバンドギャップ中の状態密度が変わっていることが推察される。したがって、抵抗率の急増はこれを反映したものであると考えられる。

この低抵抗膜は、130℃より下の温度領域では抵抗率を再現良く測定できたので、この温度程度までは膜は安定であると考えられる。膜の温度に対する安定性に関しては、熱処理による構造変化も含め、今後更に検討してゆく必要がある。

現在、これらの膜中のAlの量を定量的に把握していないので、今後定量的な分析を行ないAlの量を明らかにする必要がある。Alが大量に存在する場合は、ZnS中にZnの代わりにはいるのではなく、金属状態で存在する可能性もあるので直接、膜をSEM像あるいはTEM像で観察してみることも必要であると考えている。

更に今回用いたZnS蛍光体粉末にはAgが含まれている。スパッタ膜については、AgはXMAの検出限界以下であるが、微量含まれている可能性が考えられる。このAgが電気伝導に何らかの影響を与えていることも考えられるので、AgのはいっていないZnS粉末を用いて膜を作成し、比較検討を行なう必要があると思う。

5.2 光学的特性

吸収スペクトルから、試料により多少の差はあるが、3eV程度の光学ギャップを有することがわかる。この値は結晶のバンドギャップの値に比べ小さいが、青色の発光材料としても十分の大きさがある。

フォトルミネッセンスに関しては、図6を見てわかるように、作成した膜のフォトルミネッセンススペクトルは可視域全体にわたる、かなり広いものでありアモルファス状態特有のものかどうか興味もたれる。スペクトルが広がる理由としては、電子-フォノン相互作用と、関係するエネルギー単位の不均一な広がりがあると考えられるが、今後発光強度の温度依存性を測定し、この2つを分離して検討したい。またAgをドーピングしたZnS結晶において、80Kでピーク2eV、半値幅0.6eVをもつ発光が観察されている²³⁾。これは、我々の膜の発光と良く似ている。したがって、作成した膜の発光は、原料粉末で観測したAgの青色発光とは異なるが、Agに関係している可能性も考えられる。Agの問題については、電気的特性の検討でもふれたが、このフォトルミネッセンスの問題

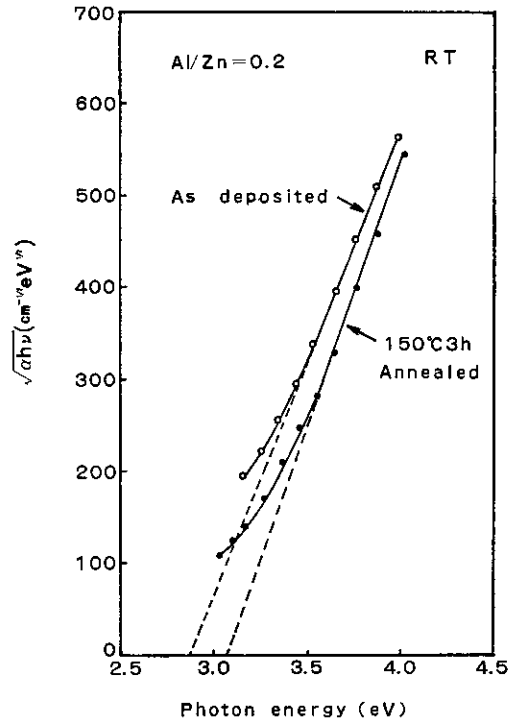


図8 熱処理による吸収スペクトルの変化

と合わせて、今後検討して行きたい。光電導度スペクトルからは、光学ギャップ以上のエネルギーをもつフォトンで励起すると光伝導を示すことがわかる。また高エネルギー側でスペクトルが飽和せず増加し続けるのは、高いエネルギーのフォトン励起により発生した電子-正孔対が緩和の間に分離する確率が増加し、自由キャリアとして伝導に寄与しているためと考えられる²⁴⁾。

6. 今後の検討

今回、結晶の場合ZnS中でドナーとしてふるまうことが知られているAlをドーピングすることにより、低抵抗アモルファスZnSを得ることに成功したが、結晶中でアクセプタとなるP、N、TI等をアモルファス状態のZnSの中にドーピングすれば、結晶では困難とされているP形が得られるかどうかは大変興味のある問題である。このことは早急に検討したい事項である。

また我々が作成した膜は堆積速度が遅く、10時間スパッタしてもせいぜい1700-4400Åの膜厚しか得られなかった。素子化を考えた場合、もっと厚い膜が要求されるため、今後スパッタ条件を検討し、厚い膜が得られるようにしたいと考えている。それと並行して、Alのドーピング量を変えた時の抵抗率、吸収スペクトル、フォトルミ

ネッセンスの変化について更に詳しく検討したい。

我々のグループでは、大きな禁制帯幅をもつ三元化合物である、 $\text{CuGaS}_2^{25)}$ 、 $\text{CuAlS}_2^{26)}$ の結晶成長を行ない、室温でのフォトルミネッセンスを観測している。また現在、それらの結晶の低抵抗化を検討中である。 CuGaS_2 、 CuAlS_2 ともに通常 p 形伝導を示し、また ZnS と格子整合が良い。したがって、今回作成した低抵抗 n 形 ZnS の応用の一例として、これらの結晶と組み合わせて、p-n ヘテロ接合光ダイオードを作成することが可能ではないかと考えている。 CuGaS_2 では、ZnS 基板上に液相成長させることによりヘテロ接合を作った例があるが^{27), 28)}、 CuGaS_2 層の抵抗が高いという問題がある。我々は、これとは逆に CuGaS_2 基板上に低温で ZnS 膜を堆積させるという従来の問題点を除くプロセスでのヘテロ接合ダイオードの制作が可能であると思っている。

謝 辞

抵抗率の温度特性測定にあたり、クライオミニ冷凍機の使用を許可して下さいた本学電気系小俣虎之助教授、山下努助教授に感謝致します。また試料の X 線回折測定は、本学分析センターおよび電気系学生下川君に行なって頂きました。

参考文献

- 1) 北川文孝, 高橋 清: 材料科学 12(1975) 208.
- 2) H. Katayama et al.: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 697.
- 3) L. G. Walker and G. W. Pratt, Jr.: J. Appl. Phys. 47 (1978) 2129.
- 4) C. Lawther et. al.: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 939.
- 5) L. C. Olsen et. al.: Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 528.
- 6) C. B. Thomas et. al.: Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 736.
- 7) S. M. Barlow and D. E. Brodie: Can. J. Phys. 55 (1977) 81.
- 8) J. B. Webb and D. E. Brodie: Can. J. Phys. 53 (1975) 2481.
- 9) P. K. Lim and D. E. Brodie: Can. J. Phys. 55 (1977) 1512.
- 10) P. K. Lim and D. E. Brodie: Can. J. Phys. 55 (1977) 1641.
- 11) F. Shimokawa: Private information.
- 12) E. A. Davis and N. F. Mott: Phil. Mag. 22 (1970) 903.
- 13) N. F. Mott and E. A. Davis: Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979) p. 289.
- 14) J. I. Pankov: Optical Processes in Semiconductors (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1971) p. 95.
- 15) N. F. Mott: Phil. Mag. 19 (1969) 835.
- 16) D. K. Paul and S. S. Mitra: Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 1000.
- 17) 青木昌治: 電子物性工学 (コロナ社, 1979) p. 161.
- 18) H. Kukimoto et. al.: J. Phys. chem. Solids 29 (1968) 935.
- 19) P. Nagels: Amorphous Semiconductors, ed. by M. H. Brodsky (Springer-Verlag, New York, 1979) p. 127.
- 20) 吉田 明: 応用物理 45 (1976) 1018.
- 21) V. Ambegaokar et. al.: Phys. Rev. B4 (1971) 2612.
- 22) M. Kastner and H. Fritzsche: Mater. Res. Bull. 5 (1970) 631.
- 23) R. E. Halsted et. al.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 177.
- 24) J. C. Knights and E. A. Davis: J. Phys. Chem. Solids 35 (1973) 543.
- 25) 小黒洋一, 飯田誠之: 長岡技大研究報告 第3号 (1981) p. 37.
- 26) 本多仁ほか: 長岡技大研究報告 第4号 (1982) p. 13.
- 27) H. Nelkowski and K. Peterman: Phys. Stat. Sol. (a) 49 (1978) K-13.
- 28) H. Nelkowski and K. Peterman: J. Lumin. 18/19 (1979) 389.